

Das wissenschaftliche Werk Hellmut Hartmanns

Falius, Hans-Heinrich
Wannagat, Ulrich

Veröffentlicht in:
Abhandlungen der Braunschweigischen
Wissenschaftlichen Gesellschaft Band 40, 1988,
S.87-100



Verlag Erich Goltze KG, Göttingen

Das wissenschaftliche Werk Hellmut Hartmanns*

Von **Hans-Heinrich Falius** und **Ulrich Wannagat**, Braunschweig

(Eingegangen am 19. 9. 1988)

Summary

A survey is given on the scientific work of Hellmut Hartmann, 1937–1965 director of the institute of inorganic chemistry at the technical university of Braunschweig (Brunswick FRG), especially on his research in the regions of earth alkali metals and its nitrides and pernitrides, on electrolysis in molten phosphates, on special glasses and building materials, on analytical investigations of contaminated barrage and drinking water. His extensive activity in the synthesis of metalorganic derivatives of acetylene (ethine) is reviewed and systematized in the different classes of compounds for the first time. A list of his publications is provided.

Zusammenfassung

Es wird ein Überblick über das wissenschaftliche Werk Hellmut Hartmanns, 1937–1965 Direktor des Instituts für Anorganische Chemie der TU Braunschweig gegeben, besonders über seine Forschungen auf den Gebieten der Erdalkalimetalle und deren Nitride und Pernitride, über Elektrolysen in Phosphatschmelzen, über Untersuchungen an Spezialgläsern und an Baustoffen, über analytische Bestimmungen von Talsperren- und Trinkwasser. Das umfangreiche Schaffen in der Synthese metallorganischer Derivate des Acetylens wird erstmalig zusammengefaßt und in den einzelnen Stoffgruppen systematisiert. Ein Gesamtverzeichnis seiner Veröffentlichungen ist erstellt.

Hellmut Hartmanns Betätigungsfelder lagen in sehr verschiedenen, untereinander kaum zusammenhängenden Bereichen der anorganischen Chemie. Sein wissenschaftliches Werk ist zu einem Teil der Grundlagenforschung, zum größeren aber der angewandten Forschung zuzurechnen. Neu erkannte chemische Sachverhalte ließen ihn sofort deren praktischen Nutzen in Erwägung ziehen. Für ihn hatte die Chemie nicht nur „Gold aus Dreck“ zu machen, sondern vor allem die Lebensverhältnisse der Menschen zu verbessern. Aber nicht nur der Hang zum Praktischen, Handwerklichen richtete sein Augenmerk auf die Anwendungsforschung: hierzu zwangen ihn einmal kriegsbedingte Verhältnisse, zum anderen Hilfersuchen durch Persönlichkeiten der chemischen oder solcher Industrien, in denen sich die anorganische Chemie eigen-

* Vgl. auch Ulrich Wannagat: Nachruf auf Hellmut Hartmann in Jahrbuch 1988 der Braunschweigischen Wissenschaftlichen Gesellschaft.

ständig gemacht hatte. Im Umkreis Braunschweigs finden sich Salinen, Trinkwasserreservoirs, Kalksteinbrüche, Zementwerke, Glashütten, Erzbergwerke, Metallhütten; viele von ihnen suchten seinen Rat.

Begonnen hatten Hellmut Hartmanns Forschungsarbeiten an der Technischen Hochschule Breslau als Schüler Otto Ruffs. Er prüfte im Hinblick auf die *Argongewinnung* das Bindungsvermögen der Erdalkalimetalle für Luftstickstoff bei erhöhten Temperaturen. So ließ sich durch Zumischung von 5% Ca_3N_2 zu metallischem Calcium bereits bei 320°C in wenigen Minuten reines Argon aus O_2 -befreitem Luftstickstoff gewinnen [1]. In diesem Zusammenhang wurden die Dampfdrucke, Schmelz- und Siedepunkte sowie Verdampfungsenthalpien der *Erdalkalimetalle* neu bestimmt [2,4,5]. Röntgenstrukturanalysen führten zur Strukturaufklärung von kubisch-flächenzentriertem Sr (mit $a=6,05$) und -raumzentriertem Ba (mit $a=5,01 \text{ \AA}$) [3], ferner zu der Erkenntnis, daß das kubisch-flächenzentrierte α -Ca bei 450°C in das hexagonal-dichteste β -Ca übergeht, wobei in diesem Übergangszustand besonders leicht N_2 absorbiert wird. Bei 20°C wandelt sich β -Ca in α -Ca zurück [8].

Die Erkenntnisse aus der Stickstoffabsorption durch Erdalkalimetalle waren Anlaß zu ausgedehnten Untersuchungen über *Amide*, *Imide*, *Nitride* und *Pernitride* dieser Elementfamilie [9, 11, 12, 15]. Azotierung von Calcium führt bei 300°C zu pseudohexagonalem α - Ca_3N_2 (mit $a=3,553$, $c=4,11 \text{ \AA}$; $D=2,72$), bei 800°C zu kubischem β - Ca_3N_2 ($a=11,38 \text{ \AA}$; $D=2,66 \text{ g/ml}$). Bei 500°C geht das α -Nitrid irreversibel in das β -Nitrid über. Bei thermischem Abbau der aus den Metallammoniakaten $\text{M}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_x$ gebildeten weißen Erdalkaliamide $\text{M}^{\text{II}}(\text{NH}_2)_2$ ohne Abpumpen der dabei gebildeten Gase entstehen die gelb gefärbten, kubisch-flächenzentriert kristallisierenden Imide CaNH ($a=5,16 \text{ \AA}$; $D=2,66$), SrNH ($a=5,45 \text{ \AA}$; $D=4,18$) und BaNH ($a=5,84 \text{ \AA}$; $D=4,92 \text{ g/ml}$). Sie reagieren mit Wasser und verdünnten Säuren explosionsartig unter Feuererscheinung. Thermischer Abbau im Hochvakuum führt dagegen zu rötlichgelben bis rotbraunen, kristallinen *Pernitriden*, einer erstmalig beobachteten Substanzklasse: $3 \text{ M}^{\text{II}}(\text{NH}_2)_2 \rightarrow \text{M}^{\text{II}}_3\text{N}_4 + 2 \text{ NH}_3 + 3 \text{ H}_2$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Ca, Sr}$). Ihre Zersetzung mit verdünnten Säuren ergibt in ruhiger Reaktion $2 \text{ NH}_4^+ + 1 \text{ N}_2$; hypothetisch wären sie danach als Metallderivate eines Tetrazans $\text{H}_2\text{N-NH-NH-NH}_2$ aufzufassen, das bisher noch nicht isoliert werden konnte und offensichtlich leicht in N_2 und 2 NH_3 zerfällt. Im Falle des $\text{Ba}(\text{NH}_2)_2$ entsteht analog bis 470°C ein kastanienbraunes Produkt aus 32% Ba_3N_4 und 68% BaNH , oberhalb 470°C ein schwarzes Gemisch aus Ba_3N_2 , BaNH und BaH_2 .

Eine Reihe von Untersuchungen galt der Überführung von Metalloxiden wie MgO , La_2O_3 und CeO_2 durch Cyanwasserstoff in *Cyanamide* (Carbodiimide) dieser Elemente im Temperaturbereich $700\text{--}900^\circ\text{C}$ und in Gegenwart von N_2/NH_3 als Trägergas [17, 22, 26]. Die verwickelten Reaktionsabläufe lassen sich in Gesamtgleichungen wie $\text{MgO} + 2 \text{ HCN} \rightarrow \text{Mg}(\text{NCN}) + \text{CO} + \text{H}_2$ oder $\text{La}_2\text{O}_3 + 6 \text{ HCN} \rightarrow \text{La}_2(\text{NCN})_3 + 3 \text{ CO} + 3 \text{ H}_2$ oder $2 \text{ CeO}_2 + 6 \text{ HCN} \rightarrow \text{Ce}_2(\text{NCN})_3 + 3 \text{ CO} + 2 \text{ H}_2 + \text{H}_2\text{O}$ zusammenfassen. Magnesiumcyanamid, eine weiße, feinkristalline Substanz der Dichte $2,17 \text{ g/ml}$, kann rein nur aus durch Verglühen von MgC_2O_4 bei 600°C erhaltenem MgO dargestellt werden. Es wird von Wasserdampf langsam zu MgCO_3 und NH_3 hydrolysiert und zerfällt oberhalb 1200°C in Mg , N_2 und C ohne Bildung eines Magnesiumacetyls MgC_2 .

Für das weiße Lanthancyanamid ($D = 3,98 \text{ g/ml}$) errechnete sich aus der Verbrennungswärme mit O_2 zu La_2O_3 , 3 CO_2 und 3 N_2 mit 511 kcal/mol eine Bildungswärme von 229 kcal/mol . Cer(III)-cyanamid ist leuchtend zitronengelb, kristallin ($D = 3,97 \text{ g/ml}$), erleidet durch Wasser nur langsam Hydrolyse und geht an der Luft bei 300°C unter Aufglühen in CeO_2 über. Die profunden Kenntnisse Hellmut Hartmanns über Metalle carbide und Metalle cyanamide fanden in einem Review-Artikel über die deutsche Forschung im 2. Weltkrieg auf diesem Gebiet ihren Niederschlag [18].

Ein weiterer Forschungskomplex betraf *Elektrolysen in Phosphatschmelzen*, in denen Oxide der Elemente der 5. und 6. Nebengruppe (d^3, d^4) gelöst waren. So schied sich aus $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7/\text{WO}_3$ bei $650\text{--}700^\circ\text{C}$ kathodisch reines α -Wolfram ab, $<650^\circ\text{C}$ jedoch bisher unbekanntes β -Wolfram ($a = 5,04$; $D_{\text{röntg.}} = 19,0 \text{ g/ml}$). β -W geht bei 650°C irreversibel in α -W über [7, 10]. Bei der Elektrolyse einer $4 \text{ NaPO}_3/2 \text{ LiPO}_3/1 \text{ WO}_3$ -Schmelze bildete sich dagegen bei 520°C und Stromdichten von $0,0085\text{--}0,04 \text{ A/cm}^2$ ein *Wolframphosphid* W_4P in Form metallischer Flitter und Blättchen ($D = 16,03 \text{ g/ml}$). Es ist resistent gegen HNO_3 , Salzsäure und NaOH und wird nur langsam von conc. H_2SO_4 bzw. $\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}_2$ gelöst. Bei $500\text{--}550^\circ\text{C}$ zerfällt es irreversibel in W_2P und α -W. Bei Stromdichten $>0,04 \text{ A/cm}^2$ schied sich direkt W_2P ab, das hexagonal kristallisierte ($a = 6,18$; $c = 6,78 \text{ \AA}$) [13]. Im Falle von MoO_3 entstanden kathodisch in „sauren“ Natriumphosphatschmelzen ($\text{Na:P} = <1$) bei $720\text{--}850^\circ\text{C}$ und bei niedrigen Stromdichten violette Phosphate des Mo(III) und Mo(IV), bei höheren grünes *Molybdänphosphid* MoP , während in „alkalischen“ Phosphatschmelzen ($\text{Na:P} = >2$) MoO_2 , bei höheren Temperaturen Mo in feinen Nadeln anfiel [14]. Ähnlich lagen die Verhältnisse bei V_2O_5 , wo in sauren Schmelzen V(III)-Phosphat, in schwach alkalischen *Vanadinphosphid* VP , in stark alkalischen VO gebildet wird. Dagegen wurden Nb_2O_5 und Ta_2O_5 in jedem Falle in die Phosphide NbP und TaP übergeführt [23].

In der Beschäftigung mit *Metall-Legierungen* konnten im Bereich von Zink und Chrom neue Phasen des Typs θ ($0,58\% \text{ Cr}$; hexagonal mit $a = 12,95 \text{ \AA}$) sowie γ ($0,83\text{--}1,32\% \text{ Cr}$; rhomboedrische Nadeln; $a = 5,23 \text{ \AA}$) erkannt werden [34]. Umfangreiche Untersuchungen galten der Entkupferung von Blei in Anwesenheit von Zinn, Arsen und Antimon durch Kohlepulver und Schwefel [54, 55, 56]. Bei der Gewichtszunahme typographischer Legierungen des Bleis mit bis zu $9\% \text{ Zinn}$ und $28,5\% \text{ Antimon}$ durch Luftoxidation bei $350\text{--}400^\circ\text{C}$ wurden bei sonst relativ gleicher Sauerstoffaufnahme Maxima bei $0,04\% \text{ Sb}$ sowie bei $5,5\% \text{ Sn}/28,5\% \text{ Sb}$ gefunden [28]. Die Oxidationsbeschleunigung durch geringe Antimonmengen ließ sich durch Beobachtung der Interferenzfarben der Oxidhaut erkennen. Sie wurde gedeutet durch Einbau geringer Sb(III)/Sb(V) -Anteile in das PbO -Gitter [46].

Ein Hochtemperaturdifferentialcalorimeter für die Messung der Reaktionswärmen bei der Verbrennung von *Metallsulfiden* im Sauerstoffstrom bei $300\text{--}370^\circ\text{C}$ wurde entwickelt; hiernach ließen sich die Bildungsenthalpien für WS_2 : $-47,9$, V_2S_3 : -230 , Nb_4S_7 : -331 und TaS_2 : -116 kcal/mol ermitteln [66].

In späteren Jahren setzte Hellmut Hartmann die Untersuchungen im Hochtemperaturgebiet fort, wobei *Carbide* der Seltenerdmetalle (Lanthanoide) oder Sulfide und *Oxidsulfide* von Ga, In, Ge, Th, Mo und U dargestellt wurden. Die Hydrolyseprodukte

der Carbide ließen Rückschlüsse auf die Oxidationsstufen des Metalls zu. Die Ergebnisse wurden jedoch aus den Dissertationen der Mitarbeiter nicht mehr in Fachzeitschriften übertragen.

Ein ganz anderes Forschungsgebiet wurde über mehrere Jahre hinweg bearbeitet [27, 33, 40, 67]: der Zustand in industriell wichtigen *Blei-, Baryt- und Boratgläsern*. Im Bereich 1000–1300°C zeigen mittlere spezifische Wärmen c_m wie auch thermische Ausdehnungskoeffizienten in Übereinstimmung mit Differentialthermoanalysen charakteristische Diskontinuitäten in der Nachbarschaft von Transformations- und Erweichungspunkt, in der Regel im Bereich 600–800°C. Die Ergebnisse stimmen am besten mit der Sharp/Ginter-Theorie überein, wonach c_m vor allem von den oxidischen Komponenten – hier beispielsweise von PbO, BaO, B₂O₃, aber auch ZnO, Fe₂O₃, Mn₂O₃ – abhängt, allgemein $c_m = (t \sum f_n \alpha_n + \sum f_n c_n) / (0.00146 t + 1)$ mit $f_n = \%$ -Anteil der oxidischen Komponente und c_n = spezifische Wärme der einzelnen Oxide. In Gläsern mit Anteilen von Fe₂O₃ gehen bei 650°C die paramagnetischen Fe³⁺- in diamagnetische [FeO₄]⁶⁻-Ionen über.

Andere Untersuchungen galten Bereichen der *Baustoffindustrie*. So wurden das Lösungsverhalten von reinstem und von technischem *Brannkalk* verglichen, vor allem bei Überbrennen im Bereich 1000–1300°C; die Diskrepanzen bei letzterem konnten auf Verunreinigungen mit Al₂O₃ und Fe₂O₃ zurückgeführt werden [30, 31]. Hauptverantwortlich für das Überbrennverhalten ist das System CaO · Fe₂O₃. Totgebrannter Kalk ist dichter und leicht durch Sedimentation in Bromoform erkennbar [53]. Um den Einfluß von Phosphatbeimengungen in *Zementen* abzuschätzen, wurden die Systeme 3CaO · Al₂O₃ und CaO · P₂O₅ zusammen auf 1535°C erhitzt; je nach Bedingung konnten als Bestandteile Schmelzen (mit 57% CaO / 43% Al₂O₃) neben kristallinem CaO, ferner 4CaO · P₂O₅ und 5CaO · Al₂O₃ erkannt werden. Portlandzement in Mischung mit P₂O₅ führte zu noch weit verwickelteren Systemen [29]. Der elektrische Widerstand in zementgebundenen Formkörpern wächst im gleichen Verhältnis, wie das Porenvolumen abnimmt. Dessen Verringerung konnte vor allem mit Calciumsilikathydrat-Gelen bewirkt werden [P5]. Reinstes *Magnesiumoxid* oder *-hydroxid*, wie sie für die Darstellung von Sorel-Zementen benötigt werden, gelang es aus verschiedenartigen natürlich vorkommenden Mineralien wie Magnesit, Dolomit oder Kieserit durch Einleiten von SO₂ in deren Lösungen oder Suspensionen in Wasser, Abfiltrieren von Verunreinigungen (hauptsächlich Gips), Einengen der Mg(HSO₃)₂ enthaltenden Lösungen, wobei MgSO₃ · HOH ausfällt, und dessen Calcinieren bei 100°C zu Mg(OH)₂ oder Verglühen bei 1000°C zu MgO darzustellen [P6 bis P10].

Diese letzteren Arbeiten wurden vor allem in Zusammenarbeit mit der Wintershall AG zwecks Reinigung von Kochsalzsolen und zur Weiterverwendung des Klärschlammes durchgeführt. Intensiv bemühte sich Hellmut Hartmann darum, eine physiologisch unbedenkliche Substanz aufzufinden, die *Kochsalz* rieselfähig erhält und die das Zusammenbacken verhindert. Aber weder Rhodanokomplexe des Chroms wie K₃[Cr(SCN)₆] oder NH₄[Cr(SCN)₄(NH₂)₂] [P3] noch Bemühungen, die Kochsalzkristalle mit einer dünnen Schicht aus einer 1:1-Suspension (0,001–0,0025%) von Aluminiumhydroxid und Zitronen- oder Weinsäure zu überziehen [P4], konnten das K₄[Fe(CN)₆] der I.C.I. aus dieser Position verdrängen.

Nur am Rande erwähnt sollen Arbeiten bleiben, in denen während der Kriegszeit Untersuchungen zur Entwicklung von kautschukaktiven Tonerdegelen aus Schlacken des Thermitprozesses durchgeführt oder Anlagen zur Verbrennung von Kriegsmaterialien [P1] entwickelt wurden.

Zahlreich sind die Arbeiten Hellmut Hartmanns, die vornehmlich *analytischen* Charakter hatten. So gelang die quantitative Erfassung von S_2Cl_2 und SCl_2 durch deren Oxidation mit Ozon zu SOCl_2 , SO_2 und SO_2Cl_2 und Bestimmung der Sulfit-, Sulfat- und Chloridanteile nach Hydrolyse mit Natriumacetatlösung [6]. Fluor ließ sich im menschlichen Blut zu 27–74 $\mu\text{g}\cdot\%$ ermitteln – niedriger als zuvor angegeben [16]. Schmilzt man die schwerflüchtigen Erdalkalisulfate und -fluoride mit KClO_3 oder KClO_4 am Magnesiastäbchen zusammen, gelingt ihre spektralanalytische Identifizierung in der Flamme des Bunsenbrenners [21]. Metallanteile in Edeltählen lassen sich aus Feinbohrproben durch Erhitzen mit 300 mg Na_2O_2 bis zum Schmelzen der Reaktionsprodukte erkennen: Cr gibt gelbe, V grünschwarze, Mo blaßrosa, Mn braune und W blaue Farbtöne [20]. Eine schnelle Tropfenfolge bei der Quecksilbertropfenelektrode gestattet unmittelbares Ablesen am Galvanometer, wie es an Polarogrammen von Ti_2SO_4 -, CdSO_4 - und ZnSO_4 -Lösungen gezeigt werden konnte [19]. Ein entsprechend konstruierter Apparat wurde patentiert [P2]. Das Dicyclohexylthalliumion ermöglicht die quantitative Bestimmung von Nitrationen, gravimetrisch wie volumetrisch durch Bestimmung des Flockungspunktes bzw. durch Fällung von überschüssig eingesetztem $(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{Tl}^+$ mit Oxalat und Rücktitration mit Permanganat; allerdings ist das Verfahren wenig spezifisch und wird leicht gestört [25]. Die Austauschgeschwindigkeit $\text{PhTi}^{2+} + * \text{Ti}^{3+} \rightarrow \{\text{Ti-Ph} \dots * \text{Ti}\}^{5+} \rightarrow \text{Ti}^{3+} + \text{Ph} * \text{Ti}^{2+}$ verringerte sich mit steigender HClO_4 -Konzentration des Lösungsmittels und wuchs mit der Temperatur ($\text{Ph} = \text{Phenyl}$, $* \text{Ti} = \text{radioaktiv markiert}$). So ist $10^5 \times k_{400} = 3,56$ für 4M, $= 6,22$ für 2M; $10^5 \times k_{210} = 1,09$ für 4M, $= 1,63$ für 2M HClO_4 [$\text{l mol}^{-1} \text{s}^{-1}$] [70].

Umfangreich waren die Untersuchungen zur quantitativen Bestimmung von *Restsauerstoffgehalten in Metallen* [24, 35, 36, 47, 48, 57]. Sie laufen allgemein gemäß $\text{M(II)O} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{M(II)S} + \text{H}_2\text{O}$ bei 550°C mit H_2 , besser mit N_2 [47] als Trägergas (vorgeheizt auf 380°C) ab; H_2O wird in P_4O_{10} -Mikroabsorptionsröhrchen aufgefangen [35]. Die Genauigkeit läßt sich bis auf O-Gehalte von 0.00012–0.00028% steigern [47]; 1–3 g O pro t Zink bzw. 3,5 g O pro t Cadmium können so mit einer Fehlergrenze von $\pm 5\%$ erfaßt werden [36]. Anwendbar ist das Verfahren auf relativ niedrig schmelzende Metalle wie $\text{M(II)} = \text{Zn}$, Cd, Pb, Mg, Sr, Ba, nicht aber Be [57], jedoch auch auf $\text{M(II)/2} = \text{M(I)}$ wie Li und Na [48].

Einen großen Teil seiner Forschungsarbeit widmete Hellmut Hartmann der Analyse von Talsperren-, Fluß-, Trink- und Kesselspeise-Wasser. So studierte er die Bedingungen, unter denen sich Hydrazin – zur Sauerstoffbindung und als Antirostmittel mit etwa 1–2 mg/l dem Kesselspeisewasser zugesetzt – unter Hochdruckbedingungen bei 500°C und 125 at und in Abhängigkeit vom pH -Wert gemäß $3 \text{ N}_2\text{H}_4 \rightarrow 4 \text{ NH}_3 + \text{N}_2$ zersetzt; besonders rasche Zersetzung erfolgte bei Anwesenheit von Cu oder Fe_3O_4 [45]. Verfahren wurden erarbeitet, um Talsperren- und Oberflächenwasser von Radio-

nucliden zu dekontaminieren, durch physikalische und biologische Methoden, durch Flockungen und Sandschnellfilteranlagen [65]. ^{89}Sr und ^{144}Ce konnten zu >99% entfernt werden [71, 75], ^{131}I in Reservoirwasser mit $5 \cdot 10^{-6}$ g/l zu 95% bei einer Kapazität von 1000 l/Tag [80].

Eine Phosphatbestimmung in Trinkwasser oder in Papierchromatogrammen (kolorimetrisch über die Molybdänblau-Reaktion) wurde erarbeitet [79]. Letzte Untersuchungen, schon nach seiner Emeritierung (unveröffentlicht), galten der Abwasserverschmutzung der Oker unterhalb Wolfenbüttels; die dort vorhandene Trinkwassergewinnungsstelle mußte aufgegeben werden. Für die sich heute so in den Vordergrund schiebenden Umweltprobleme bewies er schon frühzeitig ein Gespür.

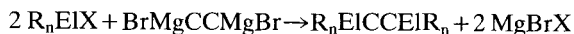
In der Grundlagenforschung wurde Hellmut Hartmann durch seine Synthesen auf dem Gebiet der *metall- und elementorganischen Derivate des Acetylens* und dessen Homologen bekannt. Angeregt hatte ihn dazu seine frühe Beschäftigung mit Metallcarbiden, aber erst im höheren Lebensalter kam er zu deren Verwirklichung, zehn Jahre nach Ende des 2. Weltkrieges. So lange hatte es gedauert, bis das 1944 durch Bomben zerstörte anorganisch-chemische Institut der TU Braunschweig wieder aufgebaut, erweitert worden war, bis genügend instrumentelle und apparative Ausrüstung für die aufwendigen und empfindlichen Untersuchungen zur Verfügung stand. Rund 150 Verbindungen dieser Stoffklasse, vielfältig variiert, wurden in 27 Veröffentlichungen mitgeteilt (vgl. Übersichtstabelle). Aufgrund ihrer hohen Verbrennungswärmen boten sie sich als potentielle Raketentreibstoffe an, kamen jedoch nicht zur Anwendung.

Ausgehend von Acetylen (Ethin) $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$, Di- $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ und Triacetylen $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ wie deren halbseitig organylsubstituierten Derivaten, hier vornehmlich Phenylacetylen $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$, daneben aber auch $\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ und $\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ mit insgesamt 10 verschiedenen Substituenten R aus dem Bereich der aliphatischen und aromatischen Gruppen (vgl. Legende der Übersichtstabelle), wurden die H-Atome halb- oder beidseitig durch metall- und elementorganische Gruppen ersetzt, z. B. $\text{R}_n\text{El}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ oder $\text{R}_n\text{El}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{ElR}_n$. Die Elemente El erstreckten sich dabei – bis auf Hg – über die 3. bis 5. Hauptgruppe des Periodensystems: B, Si, Ge, Sn, Pb, P, As, Sb, Bi. Sie trugen in der Regel 2 oder 3 ($=n$) weitere organische Gruppen R, erneut breit gestreut über den aliphatischen und aromatischen Bereich. Es wurden jedoch auch Klassen aufgebaut, in denen die polyvalenten Elemente El nicht nur eine, sondern bis zu vier Ethinylgruppen gebunden hatten: $\text{R}_3\text{El}-\text{C}\equiv\text{C}-$, $\text{R}_2\text{El}(-\text{C}\equiv\text{C}-)_2$, $\text{REl}(-\text{C}\equiv\text{C}-)_3$, $\text{El}(-\text{C}\equiv\text{C}-)_4$. Zwei Arbeiten galten der Synthese metallorganischer Derivate des Galliums GaR_3 und des Indiums InR_3 , an denen Ethine nicht beteiligt waren [60, 62]. Im Rahmen der Organylmetallacetylen-Untersuchungen fielen auch einige strukturell verwandte Styrylsilane $(\text{phCH}=\text{CH})_3\text{SiR}$ an [64].

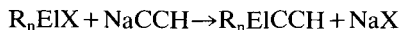
Die Darstellung der neuen Acetylderivate erfolgte im wesentlichen nach drei Methoden:

1. Umsetzung der Organylelementhalogenide ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) mit vollständig grignar-

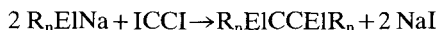
diertem Acetylen in Lösungsmitteln wie Ether oder Chloroform durch mehrtägiges Rühren bei Raumtemperatur:



2. analoge Umsetzung mit Natriumacetylid in der Schmelze, in flüssigem Ammoniak oder in Tetrahydrofuran, wobei in THF in vielen Fällen die monosubstituierten Derivate anfielen:



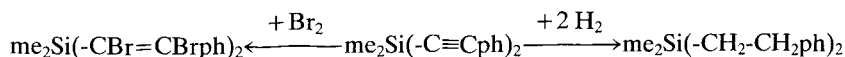
3. sehr viel eingeschränkter durch Reaktion des Diiodacetylen mit Natriumderivaten der elementorganischen Spezies in flüssigem Ammoniak:



Die Ausbeuten waren in der Regel gut, variierten jedoch stark mit dem jeweiligen R, El und Ausgangsacetylen wie auch in den Methoden 1–3. In einigen Fällen mußte dabei unter völligem Sauerstoff- und Feuchtigkeitsausschluß in Vakuumapparaturen gearbeitet werden.

Alle rund 150 neu dargestellten Verbindungen (siehe Übersichtstabelle) waren farblos, teils flüssig, besonders mit aromatischen Substituenten R jedoch kristallin. Sie lösten sich gut in verschiedenen organischen Solventien. Die meisten von ihnen waren – hier wieder vor allem mit aromatischem R – luft- und feuchtigkeitsbeständig, einige jedoch (El = 3. Hauptgruppe) sehr empfindlich. So entzündeten sich die Derivate des Bors spontan an der Luft, und Triisopropylgallium führte in O₂ auf Filterpapier getropft zur Explosion.

Die EIC-Bindung war in jedem Fall bei der Acetylenkomponente El-C≡C- schwächer als bei den übrigen Organylgruppen R-El. Alkali OH⁻/HOH hydrolysierte stets zu R_nEl-OH und H-C≡C-. In Gegenwart von Ag⁺- oder Cu⁺-Ionen entstanden dabei schon unter milden Bedingungen explosible Metallacetylde wie Ag₂C₂ oder CuC₂. Halogene (Br₂, I₂) spalteten überwiegend die El-C≡-Bindung zu El-X und X-C≡, lagerten sich jedoch wie auch H₂ im Falle El = Si an die Dreifachbindung an [68]:



Die Organoelementgruppen ließen sich gegeneinander austauschen, wobei sich besonders die Trimethylstannylgruppe als Startverbindung geeignet erwies [76]:



Aber auch Organylelementgruppen mit verschiedenem El sind gegeneinander austauschbar [81]. Die nahezu unübersehbar erscheinenden Möglichkeiten, vor allem aber die Zielrichtung, in welchem Falle die jeweilige Kombination El-C≡C- + El'-X \rightleftharpoons

El-X + El'-C \equiv C- auf der linken oder rechten Seite der Reaktionsgleichung bevorzugt ist, wurden erst auszuloten begonnen.

Hellmut Hartmann saß nicht gern am Schreibtisch, um die Ergebnisse seiner Forschungen in Veröffentlichungen zu Papier zu bringen; die meisten wurden nur in Kurzform, in Vorläufigen Mitteilungen (Angewandte Chemie, Naturwissenschaften) vorgestellt. Ein Übersichtsartikel über seine Acetylenarbeiten fehlt vollständig. Sicher ruhen in den zahlreichen Dissertationen seiner Schüler im Archiv des Instituts für Anorganische Chemie der TU Braunschweig noch viele ungehobene Schätze, warten angefangene Studien darauf, vollendet zu werden. Aber keiner seiner Schüler hat die Hochschullaufbahn ergriffen, vermochte das Werk seines Lehrers weiterzuführen. So liegt es nun da als erratischer Block, selbst in seiner Unvollendetheit beeindruckend, schon die endgültige Gestalt ahnen lassend.

Überblick über die metall- und elementorganischen Acetylderivate aus den Veröffentlichungen Hellmut Hartmanns

Legende: R = Substituent, n = Anzahl, El = Element, Smp = Schmelzpunkt [°C], Z = Zersetzung, Sdp = Siedepunkt/Druck [°C/Torr], Lit = Schriftenverzeichnis H. H., me = Methyl [-CH₃], et = Ethyl [-CH₂CH₃], pr = n-Propyl [-CH₂CH₂CH₃], ⁱpr = Isopropyl [-CH(CH₃)₂], all = Allyl [-CH₂CHCH₂], bu = n-Butyl [-CH₂CH₂CH₂CH₃], ⁱbu = Isobutyl [-CH₂CH(CH₃)₂], ^tbu = Tert. Butyl [-C(CH₃)₃], he = n-Hexyl [-(CH₂)₅CH₃], oc = n-Octyl [-(CH₂)₇CH₃], ^chx = Cyclohexyl [-C₆H₁₁], ph = Phenyl [-C₆H₅], ^pto = 4-Tolyl [-C₆H₄-CH₃], ^oto = 2-Tolyl [-C₆H₄-CH₃], ^pcl = 4-Chlorphenyl [-C₆H₄-Cl], bz = Benzyl [-CH₂-C₆H₅], pe = 2-Phenylethyl [-CH₂-CH₂-C₆H₅], st = Styryl [-CH=CH-C₆H₅], pa = Phenylacetylenyl (= Phenylethynyl) [-C \equiv C₆H₅], na = α -Naphthyl [C₁₀H₇].

R	n	El	Smp	Sdp	Lit	R	n	El	Smp	Sdp	Lit
R_nEl-C\equivC-H											
na	2	<i>As</i>	123		52	^p to	2		91		63
me	2	<i>Sb</i>		88/388	61	^p cl	2		140Z		63
et	2			87/79	61	et	3	<i>Ge</i>		140/2	74
ⁱ pr	2			68/15	37 61	pr	3			149/4	74
ⁱ bu	2			72/10	61	bu	3			153/2	74
^p to	2	<i>Bi</i>	91		63	ph	3		89		74
st	3	<i>Si</i>	136		64	^c hx	3		102		74
ph	3	<i>Sn</i>	34		43	me	3	<i>Sn</i>	67	140/20	68 81
R_nEl-C\equivC-me						et	3			162/15	42 81
ph	3	<i>Sn</i>	43		43	pr	3				81
R_nEl-C\equivC-ph						bu	3			174/4	52 81
ph	2	<i>As</i>	43	168/3	52 81	he	3				81
na	2		142		52	oc	3				81
ph	2	<i>Bi</i>	101		63	ph	3		62		42 81
						^p to	3		106		42
						^p cl	3		132		42

R	n	El	Smp	Sdp	Lit	R	n	El	Smp	Sdp	Lit
$R_n\text{El}(-\text{C}\equiv\text{C-ph})_2$											
me	2	Si	80		68	^c hx	2		72		41
et	2	Ge		193/2	74	ph	2		105		41
i ⁱ pr	2			205/2	74	na	2		232		41
ph	2		82		74	na	2	As=O	219Z		41
me	2	Sn	89	152/0.2	68	et	2	Asme ⁺ I ^{-*}	68		41
bu	2		14		68	^c hx	2		133		41
ph	2		82		68	me	2	Sb		116/17	37 61
ph	1	P			81	et	2			122/1.5	61
na	1	Sb	157		52	i ⁱ pr	2			120/1	37 61
P ^{to}	1		159		52	^t bu	2		86		61
$R_n\text{El}(-\text{C}\equiv\text{C-ph})_3$						P ^{to}	2		121		52
H	1	Si	122		64	P ^{cl}	2		149		52
Br	1		fest		64	me	2	Sbme ⁺ I ^{-*}	110Z		61
me	1		126		74	et	2	Sbme ⁺ I ⁻	114		61
**						i ⁱ pr	2		108		37 61
ph	1	Ge	109		74	ph	2	Bi	133Z		63
all	1	Sn		Öl	74	P ^{to}	2		125Z		63
bu	1		70		74	P ^{cl}	2		135Z		63
ph	1		105		74	ph	3	Si	156		32
$\text{El}(-\text{C}\equiv\text{C-R})_n$						pa	3		194		64
ph	3	P	92		51 81	et	3	Ge		50/14	44
P ^{to}	3		125		69	^c hx	3		158		44
P ^{cl}	3		192Z		69	ph	3		127		44
P ^{to}	3	P=O	177		69	me	3	Sn	fest		81
P ^{to}	3	P=S	180Z		69	et	3		-52	294/760	32
P ^{to}	3	P=Se	162Z		69	ph	3		153		32 81
ph	3	As	127		51 81	be	3		94		42
ph	3	Sb	159		51 81	P ^{to}	3		149		42
^c hx	4	Si	141		77	^o to	3		143		42
P ^{cl}	4		215Z		78	P ^{cl}	3		191		42
P ^{br}	4		254Z		78	et	3	Pb		140/0.05	32
^c hx	4	Ge	146		77	^c hx	3		136		50
P ^{br}	4		266Z		78	ph	3		139		32
ph	4	Sn	174		51	P ^{to}	3		130		50
^c hx	4		130		77	^o to	3		121		50
P ^{cl}	4		161Z		78	pe	3		62		50
P ^{br}	4		170Z		78	pr	2	B		75/1	38 49
^c hx	4	Pb	94Z		77	i ⁱ pr	2			55/1	49
P ^{br}	4		155Z		78	bu	2			100/1	38 49
$R_n\text{El-C}\equiv\text{C-EIR}_n$						i ⁱ bu	2			79/1	49
ph	2	P	86		39 81	$\text{El}(-\text{C}\equiv\text{C-C}\equiv\text{C-R})_n$					
ph	2	P=O	164		39	H	2	Hg	85Z		72 73
ph	2	P=S	186		39	me	2		130Z		72
ph	2	Pme ⁺ I ^{-*}	156		39	et	2		150Z		72 73
ph	2	Pet ⁺ I ^{-*}	128		39	* nur bei einem der beiden El					
et	2	As		139/8	41	** (ph-C≡C-)₃SiOSi(-C≡C-ph)₃ Smp. 216°C 64					

R	n	El	Smp	Sdp	Lit	R	n	El	Smp	Sdp	Lit
pr	2		173		72 73	P _{cl}	3		204		76 81
bu	2		158		72 73	P _{to}	3		208		76 81
ph	2		205		72	et	3	Pb	80		73
me	3	P	117		72	ph	3		187Z		59
et	3		71		72	^h hx	3		138		73
ph	3		127Z		72	R_nEl-C≡C-C≡C-C≡C-EIR_n					
me	3	P=O	85Z		72	et	3	Pb	110Z		73
^hhx₃El-C≡C-C≡C-R						ph	3		150Z		73
H		Pb		115/4Z	73	^h hx	3		148Z		73
et			68	175/760Z	73	EIR₃					
pr				140/4Z	73	pr		Ga		148/760	60
bu				150/4	73	ⁱ pr				175/760	62
R_nEl-C≡C-C≡C-EIR_n						bu				114/12	62
ph	2	As	115		76 81	ⁱ bu				94/12	62
na	2		220		76 81	et		In		184/760	62
ph	2	Sb	154Z		59	pr				210/760	62
ph	3	Ge	294		59	ⁱ pr				92/14	62
me	3	Sn	140		74 76 81	bu				136/12	62
bu	3			Öl	74 76	ⁱ bu				116/12	62
he	3			Öl	76	R_nEl(-CH=CH-ph)₃					
oc	3			Öl	76	H	1	Si	122		64
ph	3		245Z		59 76 81	et	1		65		64
^h hx	3		210		76 81	[O/2	1] ₂	216		64

Titelverzeichnis

(H.H. = Hellmut Hartmann)

- [1] O. Ruff und H.H.: Z. Anorg. Chem. **121**, 167–177 (1922) – Die Absorption von Stickstoff durch Calcium und seine Legierungen.
- [2] O. Ruff und H.H.: Z. Anorg. Chem. **133**, 29–45 (1924) – Die Dampfdrucke der Erdalkalimetalle.
- [3] F. Ebert und H.H.: Z. Anorg. Chem. **179**, 418–420 (1929) – Kristallstruktur von Strontium und Barium.
- [4] H.H. und R. Schneider: Z. Anorg. Chem. **180**, 275–283 (1929) – Siedetemperaturen von Magnesium, Calcium, Strontium, Barium und Lithium.
- [5] H.H. und G. May: Z. Anorg. Chem. **180**, 167–171 (1929) – Schmelzpunkte von Calcium, Strontium und Barium.
- [6] H.H. und H. Wallauer: Z. Angew. Chem. **42**, 592 (1929) – Die Bestimmung von Schwefelchlorür, Thionylchlorid und Sulfurylchlorid nebeneinander.
- [7] H.H., F. Ebert und O. Breitschneider: Z. Anorg. Chem. **198**, 116–140 (1931) – Elektrolysen in Phosphatschmelzen. I. Elektrolytische Gewinnung von α- und β-Wolfram.
- [8] F. Ebert, H.H. und H. Preisker: Z. Anorg. Chem. **213**, 126–128 (1933) – α↔β-Umwandlung des Calciums.
- [9] H.H.: Angew. Chem. **46**, 390 (1933) – Über ein neues Pernitrid des Strontiums und Calciums und über die Imide der Erdalkalimetalle.

- [10] *F. Ebert und H. H.*: Z. Kristallograph. **87**, 183 (1934) – Zu der Arbeit: Kristallstruktur und Gitterkonstante von α -Wolfram von C. Neuburger.
- [11] *H. H., H. J. Fröhlich und F. Ebert*: Z. Anorg. Chem. **218**, 181–189 (1934) – Über ein neues Pernitrid des Strontiums und Calciums und über die Imide der Erdalkalimetalle.
- [12] *H. H. und H. J. Fröhlich*: Z. Anorg. Chem. **218**, 190–192 (1934) – Zur Azotierung des Calciums.
- [13] *H. H. und J. Orban*: Z. Anorg. Chem. **226**, 257–264 (1936) – Elektrolyse in Phosphatschmelzen. II. Über ein neues Wolframphosphid W_4P .
- [14] *H. H. und U. Conrad*: Z. Anorg. Chem. **233**, 313–320 (1937) – Elektrolyse in Phosphatschmelzen. III. Elektrolyse von Molybdänsäure in geschmolzener Phosphorsäure und geschmolzenen Alkaliphosphaten.
- [15] *H. H.*: Z. Angew. Chem. **51**, 497 (1938) – Über die Produkte des thermischen Abbaus von Bariumamid.
- [16] *H. H., E. Chytrek und R. Ammon*: Hoppe-Seylers Z. Physiol. Chem. **265**, 52–58 (1940) – Über den Fluorgehalt des menschlichen Blutes.
- [17] *H. H. und W. Eckelmann*: Z. Anorg. Allg. Chem. **257**, 183–194 (1948) – Das Lanthan-cyanamid, seine Darstellung und Eigenschaften.
- [18] *H. H.*: FIAT Rev. German Sci. 1939–1946, Inorg. Chem., Part II **24**, 42–60 (1948) – Metallcarbide und -cyanamide. Review.
- [19] *H. H. und G. Budan*: Chemiker-Ztg. **74**, 606–607 (1950) – Quecksilbertropfelektrode mit schneller Tropfenfolge.
- [20] *C. Beermann und H. H.*: Archiv Eisenhüttenwesen **22**, 159 (1951) – Zur qualitativen Analyse von legierten Stählen.
- [21] *H. H. und C. Beermann*: Z. Analyt. Chem. **132**, 423 (1951) – Über den spektralanalytischen Nachweis der Erdalkalien in Sulfaten und Fluoriden.
- [22] *H. H. und H. Narten*: Z. Anorg. Allg. Chem. **267**, 37–38 (1951) – Die Darstellung von reinem Magnesiumcyanamid und seine thermische Zersetzung.
- [23] *H. H. und W. Mässing*: Z. Anorg. Allg. Chem. **266**, 98–104 (1951) – Elektrolysen in Phosphatschmelzen. IV. Über die Elektrolyse von Vanadin-, Niob- und Tantaloxyd in Phosphatschmelzen.
- [24] *H. H., W. Hofmann und K. H. Schulte-Schrepping*: Z. Metallkunde **43**, 350–353 (1952) – Sauerstoffbestimmung in metallischem Zink.
- [25] *H. H. und G. Bähge*: Angew. Chem. **65**, 107–109 (1953) – Neues Reagenz zur gewichts- und maßanalytischen Bestimmung des Nitrations.
- [26] *H. H. und G. Dobek*: Z. Anorg. Allg. Chem. **271**, 138–143 (1953) – Darstellung und Eigenschaften des Cercyanamides.
- [27] *H. H. und H. Brand*: Glastechn. Ber. **26**, 29–33 (1953) – Zur Kenntnis der mittleren spezifischen Wärme einiger technisch wichtiger Glassorten.
- [28] *H. H., W. Hofmann und W. Stahl*: Z. Metallkunde **44**, 123–126 (1953) – Beobachtungen über die Verkratzung von Bleilegierungen beim Durchleiten eines Luftstromes durch die Schmelze.
- [29] *H. H. und H. Haegermann*: Zement-Kalk-Gips **6**, 81–89 (1953) – Untersuchungen in den Systemen $CaO-P_2O_5-Al_2O_3$ und $CaO-P_2O_5-SiO_2-Al_2O_3$.
- [30] *H. H., Th. Kristen und G. Weisel*: Mitt. Bundesverband dtsh. Kalkindustrie 1953 – Beitrag zur Raumbeständigkeit von Baukalk im Hinblick auf Zusammenhänge zwischen den chemischen Eigenschaften und dem Treiben von überbrannten Bestandteilen.
- [31] *H. H. und W. Wegener*: Zement-Kalk-Gips **7**, 229–240 (1954) – Beitrag zum Löschverhalten von Weißkalk in Abhängigkeit von Brenntemperatur und chemischer Zusammensetzung.
- [32] *C. Beermann und H. H.*: Z. Anorg. Allg. Chem. **276**, 20–32 (1954) – Über metallorganische Derivate des Acetylens. I.

- [33] *H. H. und H. Brand*: Glastechn. Ber. **27**, 12–15 (1954) – Zur Kenntnis der mittleren spezifischen Wärmen einiger technisch wichtiger Glassorten.
- [34] *H. H., W. Hofmann und D. Müller*: Abhandl. Braunschweig. Wiss. Gesellsch. **7**, 100–106 (1955) – Beitrag zur Kenntnis der Zink-Chrom-Legierungen.
- [35] *H. H., W. Hofmann und G. Ströhl*: Z. Erzbergbau und Metallhüttenwesen **8**, 18–21 (1955) – Sauerstoffbestimmungen an Zink und Cadmium.
- [36] *H. H. und G. Ströhl*: Z. Analyt. Chem. **144**, 332–342 (1955) – Sauerstoffbestimmung in Zink, Cadmium und Blei.
- [37] *H. H. und G. Köhl*: Angew. Chem. **68**, 619–620 (1956) – Aliphatische Antimonacetylenverbindungen.
- [38] *H. H. und K. H. Birr*: Angew. Chem. **68**, 247 (1956) – Dipropyl- und Dibutylboracetylen.
- [39] *H. H., C. Beermann und H. Czempik*: Z. Anorg. Allg. Chem. **287**, 261–272 (1956) – Über die Darstellung und Eigenschaften des Bis(diphenylphosphor)acetylen und einiger seiner Derivate.
- [40] *H. H. und K. H. Kießling*: Glastechn. Ber. **30**, 186–188 (1957) – Zur Kenntnis der mittleren spezifischen Wärmen einiger technisch wichtiger Gläser. III. Spezifische Wärme eines Bariumglases.
- [41] *H. H. und G. Nowak*: Z. Anorg. Allg. Chem. **290**, 348–351 (1957) – Über metallorganische Derivate des Acetylen. III.
- [42] *H. H. und H. Honig*: Angew. Chem. **69**, 614 (1957) – Über Zinn-Acetylen-Verbindungen.
- [43] *H. H. und H. Honig*: Angew. Chem. **70**, 75 (1958) – Über Zinn-Acetylen-Verbindungen.
- [44] *H. H. und J. U. Ahrens*: Angew. Chem. **70**, 75 (1958) – Über Germanium-Acetylen-Verbindungen.
- [45] *H. H. und G. Resch*: Mitt. Verein Großkesselbesitzer **52**, 54–60 (1958) – Über das Verhalten von Hydrazinhydrat unter den Bedingungen des Hochdruckkesselbetriebes.
- [46] *H. H., W. Hofmann und W. Stahl*: Z. Erzbergbau und Metallhüttenwesen **11**, 151–163 (1958) – Der Einfluß kleiner Antimonzusätze auf die Oxydierungsgeschwindigkeit von Blei.
- [47] *H. H., W. Hofmann und G. Ströhl*: Z. Metallkunde **49**, 461–463 (1958) – Stand der Sauerstoffbestimmung in Zink und Magnesium.
- [48] *H. H., Th. Nentwich und G. Ströhl*: Abhandl. Braunschweig. Wiss. Gesellsch. **10**, 25–34 (1958) – Bestimmung des Sauerstoffs in den Oxyden der Alkalimetalle.
- [49] *H. H. und K. H. Birr*: Z. Anorg. Allg. Chem. **299**, 174–181 (1959) – Metallorganische Derivate des Acetylen. IV. Über einige Alkyl-Bor-Acetylene.
- [50] *H. H. und W. Eschenbach*: Naturwissensch. **46**, 321 (1959) – Über Blei-Acetylen-Verbindungen.
- [51] *H. H., W. Reiss und B. Karbstein*: Naturwissensch. **46**, 321 (1959) – Über eine neue Klasse von Phenyläthynyl-Verbindungen der Elemente Sn, P, As und Sb.
- [52] *H. H., H. Niemöller, W. Reiss und B. Karbstein*: Naturwissensch. **46**, 321 (1959) – Über neue Organo-Metall-Acetylenverbindungen der Elemente Zinn, Arsen und Antimon.
- [53] *H. H., G. Weisel und W. Wegener*: Zement-Kalk-Gips **12**, 305–317 (1959) – Beitrag zur Raumbeständigkeit von Baukalk.
- [54] *H. H., F. Ensslin und E. Wunderlich*: Z. Erzbergbau und Metallhüttenwesen **12**, 374–381 (1959) – Entkupferung von Blei in der Anwesenheit von Sn, As und Sb. I.
- [55] *H. H., F. Ensslin und E. Wunderlich*: Z. Erzbergbau und Metallhüttenwesen **12**, 537–543 (1959) – Entkupferung von Blei in der Anwesenheit von Sn, As und Sb. II.
- [56] *H. H., F. Ensslin und W. Davidson*: Z. Erzbergbau und Metallhüttenwesen **13**, 53–58 (1960) – Entkupferung von Blei in der Anwesenheit von Sn, As und Sb. III.
- [57] *H. H. und G. Ströhl*: Z. Analyt. Chem. **175**, 84–94 (1960) – Sauerstoffbestimmung an Oxyden der 2. Hauptgruppe.
- [58] *H. H.*: Glastechn. Ber. **34**, 47 (1961) – Neuere Ergebnisse der Messungen von spezifischen Wärmen an Gläsern mit hohem Bleigehalt.

- [59] *H.H., E. Dietz, K. Komorniczky und W. Reiss:* Naturwissensch. **48**, 570 (1961) – Über Diacetylen-Verbindungen der aromatisch substituierten Elemente Ge, Sn, Pb und Sb.
- [60] *H.H. und H. Lutsche:* Naturwissensch. **48**, 601 (1961) – Darstellung von Gallium-tri-n-propyl.
- [61] *H.H. und G. Kühl:* Z. Anorg. Allg. Chem. **312**, 186–194 (1961) – Acetylenverbindungen mit aliphatisch substituiertem Antimon. Metallorganische Derivate des Acetylens. V.
- [62] *H.H. und H. Lutsche:* Naturwissensch. **49**, 182–183 (1962) – Über Gallium- und Indiumalkyle.
- [63] *H.H., G. Habenicht und W. Reiss:* Z. Anorg. Allg. Chem. **317**, 54–62 (1962) – Acetylenverbindungen mit aromatisch substituiertem Wismut.
- [64] *H.H. und C. Sarafidis:* Naturwissensch. **49**, 494 (1962) – Die Reaktion von triorganosubstituierten Silanen mit N-Bromsuccinimid. Die Darstellung einiger neuer β -Styryl-, Phenyläthynyl- und Acetylsilicium-Verbindungen.
- [65] *H. Bernhardt, H.H. und F. Baumgärtel:* Vom Wasser **29**, 341–417 (1962) – Möglichkeiten der Dekontamination von Wässern mit Schnellfilteranlagen.
- [66] *H.H. und G. Wagner:* Abhandl. Braunschweig. Wiss. Gesellsch. **14**, 13–34 (1962) – Bestimmung der Verbrennungswärmen einiger Sulfide der 5. und 6. Nebengruppe mit einem neuen Hochtemperatur-Differentialkalorimeter.
- [67] *H.H. und G. Golla:* Glastechn. Ber. **36**, 179–183 (1963) – Thermoanalytische Untersuchungen glasiger Zwei- und Mehrstoffsysteme sowie Betrachtungen über die partiellen molaren Enthalpien in diesen Systemen.
- [68] *H.H., B. Karbstein, P. Schaper und W. Reiss:* Naturwissensch. **50**, 373–374 (1963) – Über neue Phenyläthynyl-Verbindungen der Elemente Silicium und Zinn.
- [69] *H.H. und A. Meixner:* Naturwissensch. **50**, 442 (1963) – Über p-substituierte Phenyläthynyl-Verbindungen des Phosphors.
- [70] *H.H. und K. Tennstedt:* Naturwissensch. **50**, 442 (1963) – Über Austauschversuche zwischen $\text{Ph-Tl}(2+)$ und radioaktiv markiertem $\text{Tl}(3+)$ in Perchlorsäure.
- [71] *H. Bernhardt, H.H. und F. Baumgärtel:* Vom Wasser **30**, 104–126 (1963) – Dekontaminationsprozesse für Talsperrenwasser in Filteranlagen.
- [72] *H.H. und H. Fratzscher:* Naturwiss. **51**, 213–214 (1964) – Über neue Diacetylenverbindungen der Elemente Quecksilber und Phosphor.
- [73] *H.H. und K. Komorniczky:* Naturwissensch. **51**, 214 (1964) – Über Polyacetylen-Verbindungen mit organosubstituiertem Blei.
- [74] *H.H., H. Wagner, B. Karbstein, M. K. El A'ssar und W. Reiss:* Naturwissensch. **51**, 215 (1964) – Über neue Acetylenverbindungen mit organosubstituiertem Silicium, Germanium bzw. Zinn.
- [75] *H. Bernhardt, H.H. und F. Baumgärtel:* Vom Wasser **31**, 85–107 (1964) – Untersuchungen über Dekontaminationsverfahren an Talsperrenwässern mit Schnellfilteranlagen.
- [76] *H.H., B. Karbstein und W. Reiss:* Naturwissensch. **52**, 59 (1965) – Über Diacetylenverbindungen mit organosubstituiertem Zinn bzw. Arsen.
- [77] *H.H. und K. Meyer:* Naturwissensch. **52**, 303 (1965) – Über neue Acetylenverbindungen mit organosubstituiertem Silicium, Germanium, Zinn und Blei.
- [78] *H.H. und M. K. El A'ssar:* Naturwissensch. **52**, 304 (1965) – Über neue Acetylenverbindungen mit organosubstituiertem Silicium, Germanium, Zinn und Blei.
- [79] *H.H. und J. Stenzel:* Z. Analyt. Chem. **218**, 41–42 (1966) – Bestimmung geringer Mengen Phosphorsäure.
- [80] *K. Kremling, H. Bernhardt und H.H.:* Vom Wasser **33**, 82–130 (1966) – Die Dekontamination Radiojod-haltiger Talsperrenwässer mit Schnellfilteranlagen unter Anwendung von Silbersalzen.
- [81] *H.H.:* Justus Liebigs Ann. Chem. **714**, 1–7 (1968) – Austauschreaktionen einiger Äthynyl-, Diäthynyl- und Butyldiäthynyl-zinn-Verbindungen.

Patente

- [P1] *H. H. und G. Budan*: Ger. 714280 vom 30.10.1941; Cl. 42 1 4.07 – Testing for chemical war materials even in concentrations physiologically not irritating.
- [P2] *H. H. und G. Budan*: Ger. 824712 vom 13.12.1951; Cl. 42 1, 3.04 – Quecksilbertropfелеktrode.
- [P3] *H. H. und R. Wotschke*: Ger. 1139819 vom 22.11.1962; Cl. 120. Appl. 4.6.1959 – Nicht-backendes Kochsalz.
- [P4] *H. H. und R. Wotschke*: Ger. 1217936 vom 2.6.1966; Cl. C 01 d. Appl. 16.8.1960 – Methode, die Agglomeration von NaCl-Kristallen zu verhindern.
- [P5] *H. H. und H. Haegermann*: Ger. 1263572 vom 14.3.1968; Cl. C 046. Appl. 19.2.1963 – Herstellung zementgebundener Formkörper mit hohem elektrischem Widerstand.
- [P6] *H. H. und G. Budan*: US 3679362 vom 25.7.1972; Cl. 23–201; C 01 f/b. Appl. 800592 vom 19.2.1969 – MgO oder Mg(OH)₂ aus Rohmaterialien, Mg enthaltend.
- [P7] *H. H. und G. Budan*: Ger. 1592199 vom 11.4.1974; Cl. C 01 f. Appl. 1592199.0–41 vom 9.11.1965 – MgO oder Mg(OH)₂ aus Dolomit.
- [P8] *H. H., G. Budan und O. Braun*: Ger. 1592200 vom 18.3.1971; Cl. C 01 f. Appl. 1592200.6–41 vom 26.11.1966 – MgO oder Mg(OH)₂.
- [P9] *H. H. und G. Budan*: Ger. 1592201 vom 20.3.1975; Cl. C 01 F. Appl. 1592201.7–41 vom 28.4.1967 – Ergänzung zu Ger. 1592200.
- [P10] *H. H. und G. Budan*: Ger. 1792792 vom 27.4.1978; Cl. C 01 F5/02. Appl. 30.8.1968 – MgO oder Mg(OH)₂.

Bücher

- [B1] *H. Hartmann*: Grundriß für das anorganisch-chemische Praktikum. Wolfenbütteler Verlagsanstalt. 60 S. Wolfenbüttel-Hannover 1947.

Mitarbeit an Büchern

- [M1] Chemichütte. 2. Auflage. Ernst & Sohn. Berlin 1927. Teilgebiet: Elektrochemie und elektrische Öfen.
- [M2] O. Ruff: Einführung in das chemische Praktikum. 1. Auflage. 86 S. Akademische Verlagsgesellschaft. Leipzig 1927. 2. Auflage: 1938. 86 S.
- [M3] O. Ruff: Anleitung zum chemischen Praktikum. 1. Auflage. Akademische Verlagsgesellschaft. Leipzig 1927.
- [M4] Handbuch der Analytischen Chemie. Springer-Verlag. Berlin-Göttingen-Heidelberg. 1955. Teilgebiet: Qualitative Nachweise für Elemente der 2. Hauptgruppe Be, Mg, Ca, Sr, Ba. 1–123.

